

AULA 5

Equilíbrio Ácido – Base

Equilíbrio Ácido-Base envolvendo soluções de ácidos e bases fortes

Objetivo

- ✓ Definir e reconhecer um ácido forte e uma base forte.
- ✓ Calcular o pH de soluções aquosas de ácidos e bases fortes e ácidos.

1. Introdução

Um ácido forte como HCl, se ioniza completamente em água dando origem ao íon hidrônio, H_3O^+ ou simplesmente H^+ .

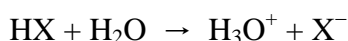
Uma base forte, como NaOH, é um composto iônico no estado sólido, e a dissolução em água envolve a simples separação dos íons pré-existentes, dando origem ao íon hidroxila, OH^- .

O processo de ionização dos ácidos fortes e de dissociação das bases fortes inibe a autoionização da água. Isso se deve ao fato de que, quando um ácido ou uma base se ioniza ou se dissocia em água, fornece, respectivamente, mais íons H_3O^+ ou OH^- para o sistema. De acordo com o princípio de Le Chatelier, aumentando a concentração dos produtos, o sistema tende a responder a essa perturbação, deslocando o equilíbrio para a formação de mais reagentes. Vejamos um exemplo:

Imagine que temos um recipiente com água.



Se acrescentarmos um ácido forte nesse recipiente, teremos a seguinte reação:



Portanto, serão liberados íons H_3O^+ para o sistema, de modo que o equilíbrio da água será alterado. Podemos notar que ao aumentarmos a concentração de íons H_3O^+ , que é produto da autoionização da água, o equilíbrio da água será deslocado para a

esquerda, no sentido dos reagentes, de modo que a contribuição de íons H_3O^+ e OH^- provenientes da água será menor.

Da mesma forma, se acrescentarmos uma base forte na água, o seu equilíbrio também será deslocado para a esquerda, devido ao aumento da concentração dos íons OH^- .

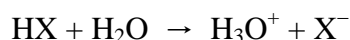
Assim, a contribuição da água em termos de íons H_3O^+ e OH^- é, na maioria das vezes, muito pequena e será tanto menor quanto maior a concentração dos ácidos e das bases fortes, respectivamente.

2. Calculando o pH de soluções de ácidos fortes

Consideremos a solução de um ácido forte HX, de concentração analítica C_a mol L^{-1} .

Para calcular o pH dessa solução, deveremos fazer o tratamento sistemático para o sistema em equilíbrio.

Equações das reações:



Balço de massa para X^- :

$$C_a = [\text{X}^-] \quad (2)$$

Balço de cargas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-] \quad (3)$$

Substituindo as equações (1) e (2) em (3) teremos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C_a \quad (4) \text{ Equação geral para ácidos fortes}$$

Rearranjando a equação (4), chegaremos a uma equação de 2º grau em termos de H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0 \quad (5)$$

A partir dessa equação podemos então, calcular a concentração de íons H_3O^+ na solução e seu respectivo valor de pH e, também, determinar as concentrações de todas as espécies presentes no equilíbrio.

Exemplo 1:

Qual o pH de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$?

Qual a concentração das outras espécies no equilíbrio?

Utilizando a equação (5) onde $C_a = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $K_w = 1 \times 10^{-14}$, temos que:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o $\text{pH} = 1$.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = C_a = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

Antes de resolvermos a equação (5) poderíamos ter feito uma simplificação na equação (3).

Se a solução não for muito diluída, $[\text{OH}^-] \ll C_a$, isto é, $[\text{OH}^-] \sim 0$ e assim, na equação (3):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] = [\text{Cl}^-] = C_a$$

Logo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Essas aproximações somente são válidas dentro de certos limites. Nessa disciplina, vamos considerar válido um erro menor que 3 % na simplificação.

Cálculo do erro:

Volte na equação (3). De acordo com a simplificação a $[\text{OH}^-] \sim 0$. Logo $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] = [\text{Cl}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$.

Comparando a concentração de íons OH^- com o valor encontrado de $C_a = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ temos:

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad \rightarrow 100 \% \text{ de erro}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \quad \rightarrow \text{X}$$

$\text{X} = 10^{-10} \%$ de erro na simplificação. Logo o erro é desprezível. O pH dessa solução será 1.

Exemplo 2:

Qual o pH de uma solução de HCl $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$?

Fazendo a mesma simplificação do problema anterior observamos que:

$$C_a = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}; \text{pH} = 8$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Incoerente, pois se a solução é ácida, portanto o pH tem que ser menor que sete.

Cálculo do erro:

$$10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 10000 \% = 10^4 \% \text{ (um erro enorme)}$$

Portanto, a equação (5) deve ser resolvida:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-8}[\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

e encontraremos $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 6,98.

Neste caso, devemos observar que a contribuição de íons H_3O^+ e de OH^- , provenientes da água é significativa, pois a solução é diluída.

Exemplo 3:

Calcular o pH de uma solução de HCl $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

$$C_a = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}; \text{pH} = 10$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}; \text{pOH} = 4$$

Incoerente, como no exemplo 2, pois se a solução é ácida, o pH tem que ser menor que sete.

Cálculo do erro:

$$10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 10^8 \%$$

Observamos nesse exemplo que a solução de HCl é muito diluída, mais diluída ainda do que a solução do exemplo anterior e, portanto a autoionização da água é a principal responsável pela concentração dos íons H_3O^+ e OH^- na solução.

Então, podemos considerar que $C_a \sim 0$. Assim, a equação (3) torna-se $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pOH} = \text{pH} = 7$. Neste caso, a solução é neutra porque a contribuição de íons H_3O^+ e OH^- é proveniente principalmente da água.

3. Calculando o pH de soluções de bases fortes

Analogamente podemos chegar a uma equação semelhante para calcular o pH das soluções de bases fortes e as mesmas generalizações podem ser feitas.

Vamos exercitar?

Baseando no exemplo do cálculo do pH de soluções de ácido forte, demonstre que para uma solução de NaOH de concentração analítica, C_b , a expressão para o cálculo da concentração de íons hidroxilas, OH^- , é:

$$[\text{OH}^-]^2 - C_b [\text{OH}^-] - K_w = 0 \quad (6)$$

Resumindo:

Para ácidos,

- Quando $C_a > 10^{-6} \text{ mol/L}$ temos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$;
- Quando $C_a < 10^{-9} \text{ mol/L}$ temos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$; $\text{pOH} = \text{pH} = 7$
- Quando $10^{-9} < C_a < 10^{-6}$ temos que resolver a equação (5).

Para bases fortes,

- Quando $C_b > 10^{-6} \text{ mol/L}$ temos que $[\text{OH}^-] = C_b$;
- Quando $C_b < 10^{-9} \text{ mol/L}$ temos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$; $\text{pOH} = \text{pH} = 7$
- Quando $10^{-9} < C_b < 10^{-6}$ temos que resolver a equação (6).

AUTO AVALIAÇÃO

1. Calcule o pH de uma solução $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.
2. Calcule o pH de uma solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH
3. Calcule o pH de uma solução $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .
4. Calcule o pH de uma solução $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .